

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-279974

(43)Date of publication of application : 27.09.2002

(51)Int.Cl.

H01M 4/04
H01M 10/40

(21)Application number : 2001-078203

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 19.03.2001

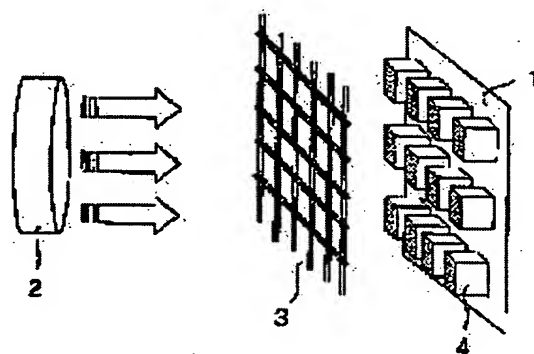
(72)Inventor : NISHIMURA KOICHI
YAGI HIROMASA
TARUI HISAKI

(54) METHOD OF MANUFACTURING ELECTRODE FOR SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To manufacture an electrode for secondary battery, having a high discharge capacity and superior charging and discharging cycle life characteristics and making it hard for wrinkles to be produced on the collector by charging and discharging.

SOLUTION: In this method of manufacturing an electrode for secondary battery formed by depositing active material film 4 on the collector 1, meshes 3 are disposed above the collector 1, and the active material film 4 is stacked through the meshes 3.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture approach of the electrode for rechargeable batteries characterized by arranging a mesh above a charge collector and making an active material thin film deposit on it through this mesh in the manufacture approach of the electrode for rechargeable batteries which is made to deposit an active material thin film and is formed on a charge collector.

[Claim 2] The manufacture approach of the electrode for rechargeable batteries according to claim 1 characterized by depositing and forming said active material thin film on the island-like field where it dissociated on said charge collector corresponding to the hole of said mesh.

[Claim 3] The manufacture approach of the electrode for rechargeable batteries according to claim 1 or 2 characterized by forming the thin film with which the active material continued beforehand on said charge collector, and making an active material thin film deposit through said mesh on this thin film.

[Claim 4] The manufacture approach of the electrode for rechargeable batteries according to claim 3 which said continuation thin film is a thin film formed above said charge collector, without arranging a mesh, and is characterized by arranging a mesh above a charge collector and forming an active material thin film by the same thin film formation approach as said continuation thin film after forming this thin film.

[Claim 5] The manufacture approach of the electrode for rechargeable batteries given in any 1 term of claims 1-4 characterized by for said mesh sticking to said charge collector or said continuation thin film, and arranging it.

[Claim 6] The manufacture approach of the electrode for rechargeable batteries given in any 1 term of claims 1-5 characterized by for said active material thin films being occlusion and a thin film to emit about a lithium, and the electrode for rechargeable batteries being an electrode for lithium secondary batteries.

[Claim 7] The manufacture approach of the electrode for rechargeable batteries given in any 1 term of claims 1-6 characterized by being the thin film with which said active material thin film contains a silicon thin film or silicon.

[Claim 8] The manufacture approach of the electrode for rechargeable batteries given in any 1 term of claims 1-7 to which said active material thin film is characterized by being formed by the sputtering method, the vacuum deposition method, or the CVD method.

[Claim 9] The electrode for rechargeable batteries characterized by being manufactured by the approach given in any 1 term of claims 1-8.

[Claim 10] The electrode for rechargeable batteries characterized by forming an active material thin film in two or more island-like fields to which it dissociated on the charge collector alternatively.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the electrode for rechargeable batteries manufactured by the method of manufacturing electrodes for rechargeable batteries, such as a lithium secondary battery, and this approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, development of a lithium secondary battery is performed briskly. Cell properties, such as charge and discharge voltage, a charge-and-discharge cycle-life property, and a preservation property, are greatly influenced with the electrode active material with which a lithium secondary battery is used.

[0003] When silicon alloys a lithium with a lithium also in occlusion and the electrode active material which can be emitted, it is the matter which can carry out occlusion of the lithium, and the geometric capacity is variously examined from the large thing. However, since silicon carries out occlusion of the lithium by alloying, its expansion contraction of the volume accompanying a charge-and-discharge reaction is large. For this reason, in the electrode for lithium secondary batteries using the silicon particle as an active material, a charge-and-discharge cycle property is bad, and has come to be put in practical use by the reasons of the exfoliation from the pulverization and the charge collector of an active material taking place.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] These people have found out that the lithium secondary battery which whose discharge capacity was high and was excellent in the charge-and-discharge cycle-life property is obtained by using the electrode which consists of a silicon thin film formed by the CVD method or the sputtering method on copper foil, such as electrolytic copper foil, as an electrode for lithium secondary batteries (application for patent No. 321201 [2000 to]). In these electrodes, when a break is formed in the thickness direction of a thin film of a charge-and-discharge reaction, a thin film is separated in the shape of a column, and an opening is formed around a pillar-shaped part. It is thought by such opening that it can ease expansion contraction of the volume of the active material in the case of a charge-and-discharge reaction.

[0005] However, in such an electrode, the stress by expansion contraction of the volume of the active material by the charge-and-discharge reaction worked to the charge collector, and there was a case where a wrinkle occurred in a charge collector. When a wrinkle occurs in a charge collector, the energy density per volume when containing in a cell can will fall.

[0006] The purpose of this invention is to offer the manufacture approach of the electrode for rechargeable batteries which discharge capacity is high, and is excellent in a charge-and-discharge cycle-life property, and the wrinkle accompanying a charge-and-discharge reaction cannot produce easily in a charge collector.

[0007]

[Means for Solving the Problem] This invention is the manufacture approach of the electrode for rechargeable batteries which is made to deposit an active material thin film and is formed on a charge collector, arranges a mesh above a charge collector and is characterized by making an active material thin film deposit through this mesh.

[0008] According to this invention, an active material thin film is formed in the field of the charge collector corresponding to the hole of a mesh so that thickness may become thick relatively. Moreover, an active material thin film with thin thickness is relatively formed in the field equivalent to the frame of a mesh, or an active material thin film is not formed. It is in the inclination for the thickness of the thin film formed in the field which is generally equivalent to a part for the frame part of a mesh by arranging a mesh near the charge collector to become thin, and in order to make it not make an active material thin film form in the field equivalent to the frame of a mesh, a mesh is arranged as much as possible near the charge collector.

Preferably, a mesh is arranged so that it may stick to a charge collector.

[0009] According to this invention, the active material thin film with which the field where the thickness of an active material thin film is thick distributes in the shape of an island, and exists corresponding to the hole which is a mesh can be formed. In the active material thin film formed according to this invention, since expansion contraction of the volume in the field of the shape of an island where thickness is thick is absorbable in the field in which the thin field or thin thin film of thickness of the perimeter does not exist, it can ease that the stress by expansion and contraction of the volume of an active material thin film works to a charge collector, and can control that a wrinkle occurs in a charge collector.

[0010] An active material thin film is deposited and formed only in the field corresponding to the hole of a mesh with the desirable operation gestalt according to this invention. Thus, in the formed active material thin film, since an active material thin film does not exist in the perimeter for an insular part of an active material thin film, it can prevent more effectively that can fully ease the cubical expansion of an active material thin film, stress works to a charge collector, and a wrinkle occurs in a charge collector.

[0011] The thin film with which the active material continued beforehand is formed on the charge collector, and an active material thin film may be made to deposit through a mesh in this invention on this thin film. The continuation thin film used as this substrate layer can be formed by making an active material thin film deposit above a charge collector, without arranging a mesh. Thus, after forming the continuous active material thin film, a mesh can be arranged above a charge collector and an active material thin film can be formed by the same thin film formation approach as the time of forming a continuation thin film. According to such an approach, the continuation thin film which serves as a substrate layer within the same thin film deposition system, and the active material thin film formed on it can be formed. Although especially the thickness of the continuous active material thin film used as a substrate layer is not limited, it is desirable that it is 10 micrometers or less per one side.

[0012] When making only the part corresponding to the hole of a mesh deposit an active material thin film and making it not make the part corresponding to the frame of a mesh deposit an active material thin film, it is desirable to make an active material thin film deposit, where a mesh is stuck on the above-mentioned continuation thin film on a charge collector or a charge collector. Thus, as mentioned above, since a thin film does not exist in the perimeter for an insular part, the formed active material thin film can fully ease the stress by the cubical-expansion contraction for an insular part, and can prevent more effectively that a wrinkle occurs in a charge collector.

[0013] When using the electrode for rechargeable batteries manufactured according to this invention as an electrode for lithium secondary batteries, as an active material thin film, the thin film which consists a lithium of occlusion and an active material to emit is formed. The active material which carries out occlusion by alloying a lithium by using a lithium as occlusion and the active material to emit is mentioned. As such an active material, thin films, such as silicon, germanium, aluminum, and tin, are mentioned. Also in these, as for silicon, the thin film with which it contains a silicon thin film or silicon since the charge-and-discharge capacity is high is used preferably. As a thin film containing silicon, the thin film which contains silicon more than 50 atom % is desirable. Moreover, as for the thin film containing a silicon thin film or silicon, it is desirable that they are an amorphous substance or a microcrystal thin film.

[0014] The approach of forming a thin film as the formation approach of the active material thin film in this invention from the approach of forming a thin film from a gaseous phase and the liquid phase is mentioned. As an approach of depositing and forming a thin film from a gaseous phase, the sputtering method, a vacuum deposition method, a CVD method, a spraying process, etc. are mentioned. Moreover, as an approach of depositing a thin film from the liquid phase, the electrolysis galvanizing method, a nonelectrolytic plating method, etc. are mentioned.

[0015] Since an active material thin film is formed so that thickness may become thick in the field corresponding to the hole of the mesh, according to area size to form thickness in thickly, the mesh used in this invention is chosen suitably, and is used. For example, the thing of the range whose magnitude of the hole is 2 micrometers - 1mm can be used.

[0016] As a mesh used in this invention, the mesh called an electro FOMUDO screen is used preferably. This is the screen which is also called a **** screen and was produced by the electrochemical approach.

[0017] As for the charge collector used in this invention, it is desirable that thickness is thin, and it is desirable that it is a metallic foil. In the case of the electrode for lithium secondary batteries, what is formed from the lithium and the ingredient which is not alloyed as a charge collector is used preferably. As an example of such a charge collector, as being chosen out of copper, nickel, stainless steel, molybdenum, a tungsten, and a tantalum, a kind is mentioned as it is few. As a desirable charge collector, copper foil is used especially. As copper foil, the copper foil by which the front face was split-face-ized is desirable. Electrolytic

copper foil is mentioned as such copper foil. Moreover, copper may be deposited with an electrolytic decomposition process on other metallic foils, such as a nickel foil, and the metallic foil which split-face-ized the front face by this may be used.

[0018] Drawing 1 is a typical perspective view for explaining the manufacture approach of this invention. With reference to drawing 1, a mesh 3 is arranged between a charge collector 1 and the sources 2 of vacuum evaporations, such as a target. The active species for the thin film formation generated from the source 2 of vacuum evaporations reaches on a charge collector 1 through a mesh 3, and a thin film 4 is formed. By forming a mesh 3 between the source 2 of vacuum evaporations, and a charge collector 1, as shown in drawing 1, the thin film 4 separated in the shape of [corresponding to the hole of a mesh 3] an island is formed on a charge collector 1. By bringing a mesh 3 close to a charge collector 1, the active material thin film 4 of the shape of an island which has a pattern configuration corresponding to the pattern of the hole of a mesh 3 can be formed. By separating a mesh 3 from a charge collector 1, gradually, the shape of toothing of the active material thin film 4 becomes loose, and serves as an active material thin film which has a gently-sloping concavo-convex front face.

[0019] The electrode for rechargeable batteries of this invention is characterized by being the electrode for rechargeable batteries manufactured by the manufacture approach of above-mentioned this invention. The electrode for rechargeable batteries in the aspect of affairs limited more in this invention is characterized by forming an active material thin film in two or more island-like fields to which it dissociated on the charge collector alternatively.

[0020]

[Embodiment of the Invention] It is possible to change this invention suitably in the range which is not limited to the following examples at all and does not change the summary, and to carry out hereafter, although an example explains this invention to a detail.

[0021] (Examples 1 and 2)

Using the [production of electrode] 4 inch (about 100mm) single crystal Si as a target, RF magnetron sputtering equipment was used and the active material thin film was formed by the sputtering method on the charge collector. As a charge collector, electrolytic copper foil (thickness of 18 micrometers) was used. This charge collector was fixed to the cylindrical peripheral face of a rotating type drum, and where a mesh is stuck on a charge collector, it stuck. As a mesh, the electro FOMUDO screen (network produced with the electrochemical process) was used. The number of the used electro FOMUDO screens is two, and they used 250LPI (thickness of 34 micrometers, 38% of voidage), and 400LPI(s) (thickness of 20 micrometers, 34% of voidage). in addition, LPI -- the number of the lines of the mesh of per 1 inch (2.54cm) -- being shown -- **** -- 250LPI -- per [1 inch (2.54cm)] -- it is shown that it is a mesh containing 250 lines.

[0022] After exhausting the interior of a vacuum chamber until it is set to 8×10^{-4} or less Pa, sputtering was performed introducing argon gas by the flow rate of 50sccm(s), and the amorphous silicon thin film was made to deposit on a charge collector. Alimentation of a silicon thin film was taken as the alimentation used as the thickness of 10 micrometers, when a mesh had not been arranged. RF power was set to 350W.

[0023] Drawing 2 is an optical microscope photograph in which the electro FOMUDO screen of 200LPI(s) used as a mesh is shown. Drawing 3 is an optical microscope photograph in which the electrode which deposited and formed the silicon thin film on the copper foil which is a charge collector using the mesh shown in drawing 2 is shown.

[0024] Drawing 4 is an optical microscope photograph in which the electro FOMUDO screen of 400LPI(s) used as a mesh is shown. Drawing 5 is an optical microscope photograph in which the electrode which deposited and formed the silicon thin film on the copper foil which is a charge collector using the mesh shown in drawing 4 is shown.

[0025] The silicon thin film separated in the shape of [of the pattern configuration corresponding to the hole (opening section) of a mesh] an island is formed on the charge collector so that clearly from drawing 2 - drawing 5. A silicon thin film is not formed in the field equivalent to the frame of a mesh, but it is in the condition that the front face of copper foil was exposed.

[0026] The electrode which formed the silicon thin film on one side of a charge collector as mentioned above was cut down in 2cmx2cm magnitude, and the unipolar trial cel was produced, using this as an operation pole. In addition, the electrode produced using the mesh of 250LPI was made into the example 1, and the electrode produced using the mesh of 400LPI was made into the example 2.

[0027] [production of a unipolar trial cel] -- the trial cel was produced as mentioned above, using a metal lithium as a counter electrode and a reference pole, using the electrode of an example 1 and an example 2 as an operation pole. What dissolved LiPF₆ [one mol / /] in the mixed solvent of the volume ratio 1:1 of ethylene carbonate and diethyl carbonate l. as the electrolytic solution was used. In addition, in the unipolar

trial cel, reduction of an operation pole is considered as charge and oxidation is considered as discharge.

[0028] (Example 1 of a comparison) Except making a silicon thin film deposit on a charge collector as a comparison, without arranging a mesh on a charge collector, the silicon thin film was formed like the above-mentioned example on the copper foil which is a charge collector, and this was made into the electrode of the example 1 of a comparison. The unipolar trial cel was produced like the above using this electrode.

[0029] [Charge and discharge test] The charge and discharge test was performed in the example 1 and 2 lists which were produced as mentioned above at 25 degrees C about the trial cel of the example 1 of a comparison. About the trial cel of examples 1 and 2, it was 4mA constant current, and about the trial cel of the example 1 of a comparison, it was 2mA constant current, and it discharged after charging until the potential on the basis of a reference pole amounted to 0V until it amounted to 2.0V. This was made into the charge and discharge of 1 cycle, and charge and discharge were performed up to 10 cycle.

[0030] The maximum discharge capacity per two is shown in Table 1 as maximum capacity 1cm of electrode surface products of each trial cel of a before [10 cycles]. Moreover, the thickness of the electrode after 10 cycles was measured by the micrometer, and it asked for thickness change of an electrode from the thickness of the electrode before charge, and the thickness of the electrode after 10 cycles. Dispersion in some is accepted in maximum capacity with an electrode, it accumulates, thickness change of an electrode is broken by maximum capacity, and it is shown in Table 1 by considering this as "electrode thickness change" as thickness change per 1mAh.

[0031]

[Table 1]

	最大容量 (mAh/cm ²)	電極厚み変化 (%/mAh)
実施例 1	1.083	1.6
実施例 2	1.122	10
比較例 1	1.270	31

The electrode of the example 1 manufactured according to this invention and an example 2 is understood that electrode thickness change is small compared with the electrode of the example 1 of a comparison so that clearly from Table 1. Moreover, it is observed by the naked eye that the electrode of examples 1 and 2 has remarkably few wrinkles generated in a charge collector compared with the electrode of the example 1 of a comparison. Electrode thickness change of examples 1 and 2 is small compared with electrode thickness change of the example 1 of a comparison, because the formation of wrinkles in the charge collector accompanying charge and discharge is controlled in the electrode of examples 1 and 2.

[0032] Therefore, when the electrode of examples 1 and 2 is contained in a cell can, the energy density per volume can be raised compared with the electrode of the example 1 of a comparison.

(Example 3)

About 2-micrometer amorphous silicon thin film was formed on the charge collector using the same charge collector as [production of electrode] example 1, a target, and equipment, without using a mesh. Next, the electro FOMUDO screen of 250LPI was stuck and the amorphous silicon thin film was made to deposit on the same conditions as an example 1 again on the silicon thin film formed on the charge collector. About 6-micrometer silicon thin film was made to deposit in the condition of having arranged a mesh.

[0033] When observed with the optical microscope about the produced electrode, it was checked that the island-like silicon thin film is formed in the pattern configuration corresponding to the hole of a mesh on the silicon thin film used as a substrate layer.

[0034]

[Effect of the Invention] According to this invention, it can consider as the electrode for rechargeable batteries which discharge capacity is high, and is excellent in a charge-and-discharge cycle-life property, and the wrinkle accompanying charge and discharge cannot produce easily in a charge collector.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The typical perspective view for explaining the manufacture approach of this invention.

[Drawing 2] The top view showing the electro FOMUDO screen of 250LPI(s) used as a mesh in the example of this invention.

[Drawing 3] The top view showing the surface state of the electrode produced using the mesh shown in drawing 2 in the example of this invention.

[Drawing 4] The top view showing the electro FOMUDO screen of 400LPI(s) used as a mesh in the example of this invention.

[Drawing 5] The top view showing the surface state of the electrode produced using the mesh shown in drawing 4 in the example of this invention.

[Description of Notations]

- 1 -- Charge collector
- 2 -- Source of vacuum evaporation
- 3 -- Mesh
- 4 -- Active material thin film

[Translation done.]

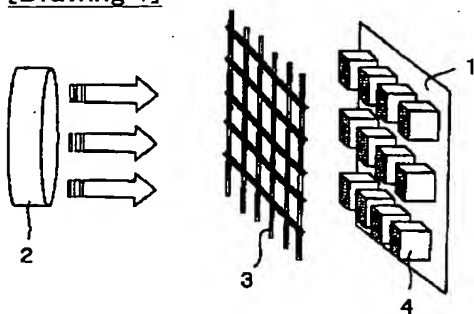
* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

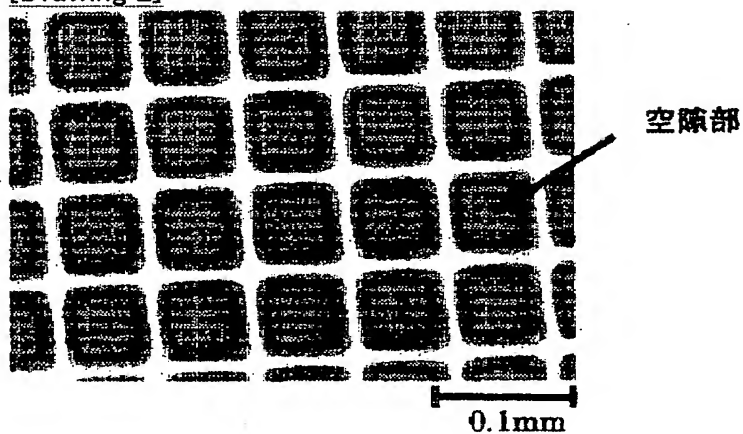
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

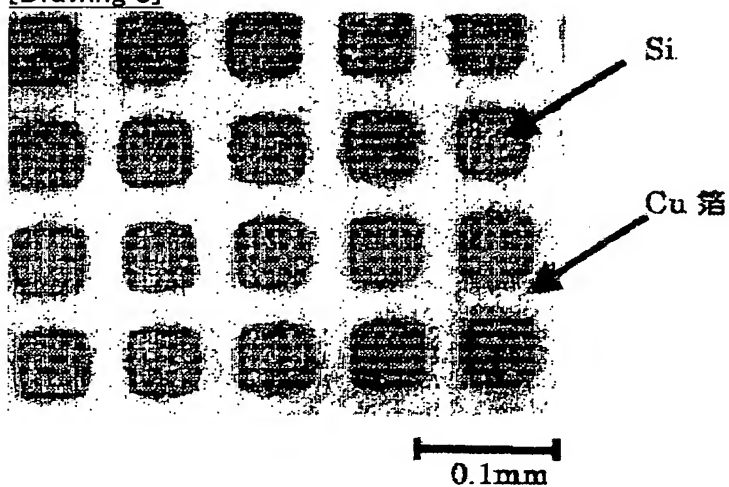
[Drawing 1]



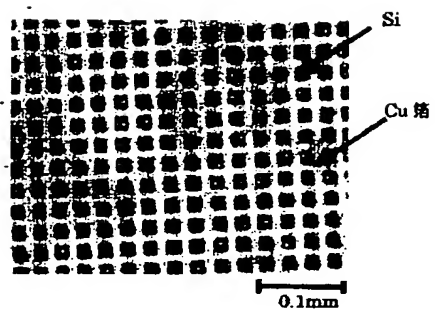
[Drawing 2]



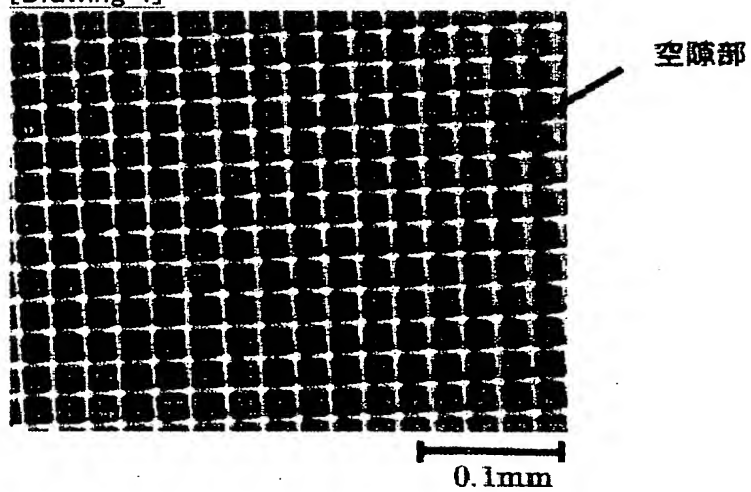
[Drawing 3]



[Drawing 5]



[Drawing 4]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-279974

(P 2 0 0 2 - 2 7 9 9 7 4 A)

(43) 公開日 平成14年 9 月 27 日 (2002. 9. 27)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
H01M 4/04		H01M 4/04	A 5H029
10/40		10/40	Z 5H050

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全6頁)

(21) 出願番号 特願2001-78203 (P 2001-78203)

(22) 出願日 平成13年 3 月 19 日 (2001. 3. 19)

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号

(72) 発明者 西村 康一

大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三
洋電機株式会社内

(72) 発明者 八木 弘雅

大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三
洋電機株式会社内

(74) 代理人 100095382

弁理士 目次 誠 (外 1 名)

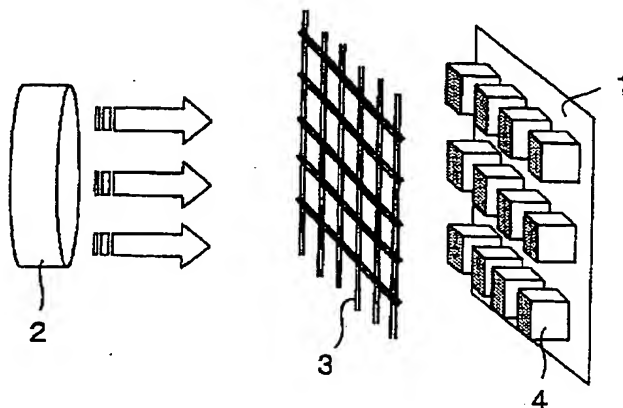
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二次電池用電極の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 放電容量が高く、充放電サイクル寿命特性に優れ、かつ充放電に伴う皺が集電体に生じにくい二次電池用電極を製造する。

【解決手段】 集電体 1 上に活物質薄膜 4 を堆積させて形成する二次電池用電極の製造方法において、集電体 1 の上方にメッシュ 3 を配置し、該メッシュ 3 を通して活物質薄膜 4 を堆積させることを特徴としている。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 集電体の上に活物質薄膜を堆積させて形成する二次電池用電極の製造方法において、集電体の上方にメッシュを配置し、該メッシュを通して活物質薄膜を堆積させることを特徴とする二次電池用電極の製造方法。

【請求項2】 前記メッシュの孔に対応した前記集電体上の分離された島状領域の上に前記活物質薄膜が堆積して形成されていることを特徴とする請求項1に記載の二次電池用電極の製造方法。

【請求項3】 前記集電体上に予め活物質の連続した薄膜が形成されており、該薄膜の上に前記メッシュを通して活物質薄膜を堆積させることを特徴とする請求項1または2に記載の二次電池用電極の製造方法。

【請求項4】 前記連続薄膜が前記集電体の上方にメッシュを配置させずに形成した薄膜であり、該薄膜を形成した後、集電体の上方にメッシュを配置し、前記連続薄膜と同様の薄膜形成方法で活物質薄膜を形成することを特徴とする請求項3に記載の二次電池用電極の製造方法。

【請求項5】 前記メッシュが前記集電体または前記連続薄膜に密着して配置されていることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の二次電池用電極の製造方法。

【請求項6】 前記活物質薄膜がリチウムを吸蔵・放出する薄膜であり、二次電池用電極がリチウム二次電池用電極であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の二次電池用電極の製造方法。

【請求項7】 前記活物質薄膜がシリコン薄膜またはシリコンを含む薄膜であることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の二次電池用電極の製造方法。

【請求項8】 前記活物質薄膜が、スパッタリング法、真空蒸着法、またはCVD法により形成されることを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載の二次電池用電極の製造方法。

【請求項9】 請求項1～8のいずれか1項に記載の方法で製造されたことを特徴とする二次電池用電極。

【請求項10】 集電体上の分離された複数の島状領域に活物質薄膜が選択的に形成されたことを特徴とする二次電池用電極。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、リチウム二次電池などの二次電池用電極を製造する方法及びこの方法により製造された二次電池用電極に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、リチウム二次電池の開発が盛んに行われている。リチウム二次電池は、用いられる電極活物質により、充放電電圧、充放電サイクル寿命特性、保存特性などの電池特性が大きく左右される。

【0003】 リチウムを吸蔵・放出することができる電極活物質の中でも、シリコンは、リチウムと合金化することによりリチウムを吸蔵することができる物質であり、その理論容量が大きいことから種々検討されている。しかしながら、シリコンは合金化によりリチウムを吸蔵するものであるため、充放電反応に伴う体積の膨張収縮が大きい。このため、シリコン粒子を活物質として用いたリチウム二次電池用電極では、活物質の微粉化や集電体からの剥離が起こるなどの理由により、充放電サイクル特性が悪く、実用化されるに至っていない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本出願人は、電解銅箔などの銅箔の上にCVD法やスパッタリング法により形成したシリコン薄膜からなる電極を、リチウム二次電池用電極として用いることにより、放電容量が高く、かつ充放電サイクル寿命特性に優れたリチウム二次電池が得られることを見出している（特願2000-321201号）。これらの電極においては、充放電反応により薄膜の厚み方向に切れ目が形成されることにより、薄膜が柱状に分離され、柱状部分の周辺には空隙が形成される。このような空隙により、充放電反応の際の活物質の体積の膨張収縮を緩和することができるものと思われる。

【0005】 しかしながら、このような電極においては、充放電反応による活物質の体積の膨張収縮による応力が集電体に働き、集電体に皺が発生する場合があった。集電体に皺が発生すると、電池缶内に収納した時の体積当たりのエネルギー密度が低下することとなる。

【0006】 本発明の目的は、放電容量が高く、充放電サイクル寿命特性に優れ、かつ充放電反応に伴う皺が集電体に生じにくい二次電池用電極の製造方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明は、集電体上に活物質薄膜を堆積させて形成する二次電池用電極の製造方法であり、集電体の上方にメッシュを配置し、該メッシュを通して活物質薄膜を堆積させることを特徴としている。

【0008】 本発明によれば、メッシュの孔に対応する集電体の領域には、相対的に厚みが厚くなるように活物質薄膜が形成される。また、メッシュの枠に相当する領域には相対的に厚みが薄い活物質薄膜が形成されるか、あるいは活物質薄膜が形成されない。一般に、集電体の近くにメッシュを配置することにより、メッシュの枠部分に相当する領域に形成される薄膜の厚みが薄くなる傾向にあり、メッシュの枠に相当する領域において活物質薄膜を形成させないようにするためには、できるだけメッシュを集電体の近くに配置する。好ましくは、集電体に密着するようにメッシュを配置する。

【0009】 本発明によれば、活物質薄膜の厚みの厚い

10

20

30

40

50

領域がメッシュの孔に対応して島状に分散して存在する活物質薄膜を形成することができる。本発明に従い形成された活物質薄膜では、厚みの厚い島状の領域における体積の膨張収縮を、その周囲の厚みの薄い領域あるいは薄膜が存在しない領域で吸収することができるので、活物質薄膜の体積の膨張及び収縮による応力が集電体に働くのを緩和することができ、集電体に皺が発生するのを抑制することができる。

【0010】本発明に従う好ましい実施形態では、メッシュの孔に対応した領域にのみ活物質薄膜を堆積して形成する。このようにして形成された活物質薄膜においては、活物質薄膜の島状部分の周囲に活物質薄膜が存在しないため、活物質薄膜の体積膨張を十分に緩和することができ、集電体に応力が働き集電体に皺が発生するのをより効果的に防止することができる。

【0011】本発明においては、集電体上に予め活物質の連続した薄膜を形成しておき、この薄膜の上にメッシュを通して活物質薄膜を堆積させてもよい。この下地層となる連続薄膜は、例えば集電体の上方にメッシュを配置せずに活物質薄膜を堆積させることにより形成することができる。このように連続した活物質薄膜を形成した後、集電体の上方にメッシュを配置し、連続薄膜を形成した時と同様の薄膜形成方法で活物質薄膜を形成することができる。このような方法によれば、同一の薄膜形成装置内で下地層となる連続薄膜とその上に形成する活物質薄膜を形成することができる。下地層となる連続した活物質薄膜の厚みは、特に限定されるものではないが、片面あたり $10\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

【0012】メッシュの孔に対応する部分にのみ活物質薄膜を堆積させ、メッシュの枠に対応する部分に活物質薄膜を堆積させないようにする場合には、集電体または集電体上の上記連続薄膜の上にメッシュを密着させた状態で活物質薄膜を堆積させることが好ましい。このようにして形成した活物質薄膜は、上記のように、島状部分の周囲に薄膜が存在しないため、島状部分の体積膨張収縮による応力を十分に緩和することができ、集電体に皺が発生するのをより効果的に防止することができる。

【0013】本発明に従い製造される二次電池用電極をリチウム二次電池用電極として用いる場合、活物質薄膜としては、リチウムを吸蔵・放出する活物質からなる薄膜が形成される。リチウムを吸蔵・放出する活物質として、リチウムを合金化することにより吸蔵する活物質が挙げられる。このような活物質としては、シリコン、ゲルマニウム、アルミニウム、スズなどの薄膜が挙げられる。これらの中でも、シリコンは、その充放電容量が高いので、シリコン薄膜またはシリコンを含む薄膜が好ましく用いられる。シリコンを含む薄膜としては、シリコンを50原子%以上含む薄膜が好ましい。また、シリコン薄膜またはシリコンを含む薄膜は、非晶質または微結晶薄膜であることが好ましい。

【0014】本発明における活物質薄膜の形成方法としては、気相から薄膜を形成する方法及び液相から薄膜を形成する方法が挙げられる。気相から薄膜を堆積して形成する方法としては、スパッタリング法、真空蒸着法、CVD法、溶射法などが挙げられる。また、液相から薄膜を堆積する方法としては、電解めっき法及び無電解めっき法などが挙げられる。

【0015】本発明において用いるメッシュは、そのメッシュの孔に対応した領域において厚みが厚くなるように活物質薄膜が形成されるものである。厚みを厚く形成したい領域の大きさに応じて、適宜選択して用いられるものである。例えば、その孔の大きさが $2\mu\text{m}\sim 1\text{mm}$ の範囲のものをを用いることができる。

【0016】本発明において使用するメッシュとして、エレクトロフォームドスクリーンと呼ばれるメッシュが好ましく用いられる。これは、電成ふるいとも呼ばれるものであり、電気化学的な方法で作製されたスクリーンである。

【0017】本発明において用いる集電体は、厚みの薄いものであることが好ましく、金属箔であることが好ましい。リチウム二次電池用電極の場合、集電体としては、リチウムと合金化しない材料から形成されているものが好ましく用いられる。このような集電体の具体例としては、銅、ニッケル、ステンレス、モリブデン、タングステン、及びタンタルから選ばれる少なくとも一種が挙げられる。特に好ましい集電体としては、銅箔が用いられる。銅箔としては、その表面が粗面化された銅箔が好ましい。このような銅箔として電解銅箔が挙げられる。また、ニッケル箔などの他の金属箔の上に電解法により銅を析出させ、これによって表面を粗面化した金属箔を用いてもよい。

【0018】図1は、本発明の製造方法を説明するための模式的斜視図である。図1を参照して、集電体1とターゲットなどの蒸着源2との間にはメッシュ3が配置されている。蒸着源2から発生した薄膜形成のための活性種は、メッシュ3を通り集電体1の上に到達し、薄膜4が形成される。蒸着源2と集電体1の間にメッシュ3を設けることにより、図1に示すように、メッシュ3の孔に対応した島状に分離された薄膜4が集電体1の上に形成される。メッシュ3を集電体1に近づけることにより、メッシュ3の孔のパターンに対応したパターン形状を有する島状の活物質薄膜4を形成することができる。メッシュ3を集電体1から離すことにより、徐々に活物質薄膜4の凹凸形状が緩やかになり、なだらかな凹凸表面を有する活物質薄膜となる。

【0019】本発明の二次電池用電極は、上記本発明の製造方法により製造された二次電池用電極であることを特徴としている。本発明においてより限定された局面における二次電池用電極は、集電体上の分離された複数の島状領域に活物質薄膜が選択的に形成されたことを特徴

としている。

【0020】

【発明の実施の形態】以下、本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

【0021】（実施例1及び2）

【電極の作製】4インチ（約100mm）の単結晶Siをターゲットとして用い、RFマグネトロンスパッタ装置を使用して、集電体の上に活物質薄膜をスパッタリング法により形成した。集電体としては、電解銅箔（厚み18 μ m）を用いた。この集電体を、回転式ドラムの円筒状外周面に固定し、集電体の上にメッシュを密着させた状態で貼り付けた。メッシュとしては、エレクトロフォームドスクリーン（電気化学的方法で作製された網）を用いた。使用したエレクトロフォームドスクリーンは2種類であり、250LPI（厚み34 μ m、空隙率38%）と400LPI（厚み20 μ m、空隙率34%）を用いた。なお、LPIは、1インチ（2.54cm）当たりのメッシュの線の数を示しており、250LPIは、1インチ（2.54cm）当たり250本の線が入っているメッシュであることを示している。

【0022】真空チャンバー内部を 8×10^{-4} Pa以下になるまで排気した後、アルゴンガスを50sccmの流量で導入しながらスパッタリングを行い、集電体上に非晶質シリコン薄膜を堆積させた。シリコン薄膜の堆積量は、メッシュを配置しない場合において厚み10 μ mとなる堆積量とした。RF電力は350Wとした。

【0023】図2は、メッシュとして用いた200LPIのエレクトロフォームドスクリーンを示す光学顕微鏡写真である。図3は、図2に示すメッシュを用いて集電体である銅箔上にシリコン薄膜を堆積して形成した電極を示す光学顕微鏡写真である。

【0024】図4は、メッシュとして用いた400LPIのエレクトロフォームドスクリーンを示す光学顕微鏡写真である。図5は、図4に示すメッシュを用いて集電体である銅箔の上にシリコン薄膜を堆積して形成した電極を示す光学顕微鏡写真である。

【0025】図2～図5から明らかなように、メッシュの孔（空隙部）に対応したパターン形状の、島状に分離したシリコン薄膜が集電体上に形成されている。メッシュの枠に相当する領域にはシリコン薄膜が形成されておらず、銅箔の表面が露出した状態となっている。

【0026】以上のようにして集電体の片面上にシリコン薄膜を形成した電極を2cm \times 2cmの大きさに切り出し、これを作用極として用いて単極試験セルを作製した。なお、250LPIのメッシュを用いて作製した電極を実施例1とし、400LPIのメッシュを用いて作製した電極を実施例2とした。

【0027】〔単極試験セルの作製〕上述のように実施

例1及び実施例2の電極を作用極として用い、対極及び参照極として金属リチウムを用いて試験セルを作製した。電解液としてはエチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの体積比1:1の混合溶媒にLiPF₆を1モル/リットル溶解させたものを用いた。なお、単極試験セルにおいては、作用極の還元を充電とし、酸化を放電としている。

【0028】（比較例1）比較として、メッシュを集電体上に配置せずにシリコン薄膜を集電体上に堆積させる以外は、上記実施例と同様にして、集電体である銅箔上にシリコン薄膜を形成し、これを比較例1の電極とした。この電極を用いて、上記と同様にして単極試験セルを作製した。

【0029】〔充放電試験〕上記のようにして作製した実施例1及び2並びに比較例1の試験セルについて、25℃で充放電試験を行った。実施例1及び2の試験セルについては4mAの定電流で、比較例1の試験セルについては2mAの定電流で、参照極を基準とする電位が0Vに達するまで充電した後、2.0Vに達するまで放電を行った。これを1サイクルの充放電とし、10サイクルまで充放電を行った。

【0030】10サイクルまでの間の各試験セルの電極面積1cm²当たりの最大の放電容量を、最大容量として表1に示す。また、10サイクル後の電極の厚みをマイクロメータで測定し、充電前の電極の厚みと10サイクル後の電極の厚みから電極の厚み変化を求めた。電極により最大容量に若干のばらつきが認められたため、電極の厚み変化を最大容量で割り、1mAh当たりの厚み変化として、これを「電極厚み変化」として表1に示す。

【0031】

【表1】

	最大容量 (mAh/cm ²)	電極厚み変化 (%/mAh)
実施例1	1.083	1.6
実施例2	1.122	10
比較例1	1.270	31

表1から明らかなように、本発明に従い製造した実施例1及び実施例2の電極は、比較例1の電極に比べ、電極厚み変化が小さいことがわかる。また、実施例1及び2の電極は、比較例1の電極に比べ、集電体に発生する皺が著しく少ないことが肉眼により観察されている。実施例1及び2の電極厚み変化が比較例1の電極厚み変化に比べ小さくなっているのは、実施例1及び2の電極においては充放電に伴う集電体における皺の発生が抑制されているためである。

【0032】従って、実施例1及び2の電極を電池缶内に収納した場合、比較例1の電極に比べ体積当たりのエネルギー密度を高めることができる。

（実施例3）

【電極の作製】実施例 1 と同様の集電体、ターゲット及び装置を用い、メッシュを用いずに集電体の上に約 $2\mu\text{m}$ の非晶質シリコン薄膜を形成した。次に、集電体上に形成したシリコン薄膜の上に、250LPI のエレクトロフォームドスクリーンを貼り付け、再び実施例 1 と同様の条件で非晶質シリコン薄膜を堆積させた。メッシュを配置した状態で約 $6\mu\text{m}$ シリコン薄膜を堆積させた。

【0033】作製した電極について光学顕微鏡で観察したところ、下地層となるシリコン薄膜の上にメッシュの孔に対応したパターン形状で島状のシリコン薄膜が形成

【0034】

【発明の効果】本発明によれば、放電容量が高く、充放電サイクル寿命特性に優れ、かつ充放電に伴う皺が集電体に生じにくい二次電池用電極とすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の製造方法を説明するための模式的斜視

図。

【図 2】本発明の実施例においてメッシュとして用いた 250LPI のエレクトロフォームドスクリーンを示す平面図。

【図 3】本発明の実施例において図 2 に示すメッシュを用いて作製した電極の表面状態を示す平面図。

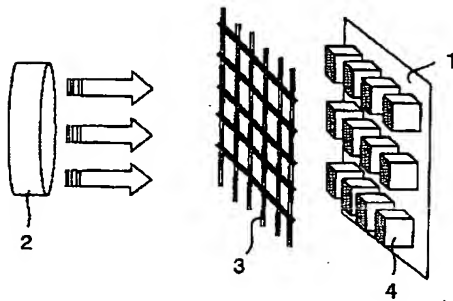
【図 4】本発明の実施例においてメッシュとして用いた 400LPI のエレクトロフォームドスクリーンを示す平面図。

【図 5】本発明の実施例において図 4 に示すメッシュを用いて作製した電極の表面状態を示す平面図。

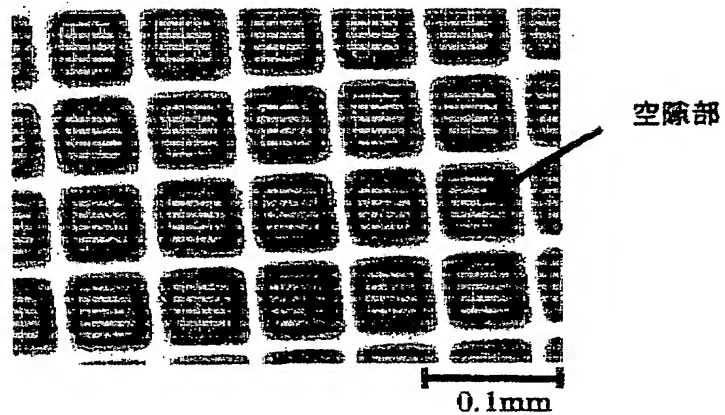
【符号の説明】

- 1…集電体
- 2…蒸着源
- 3…メッシュ
- 4…活物質薄膜

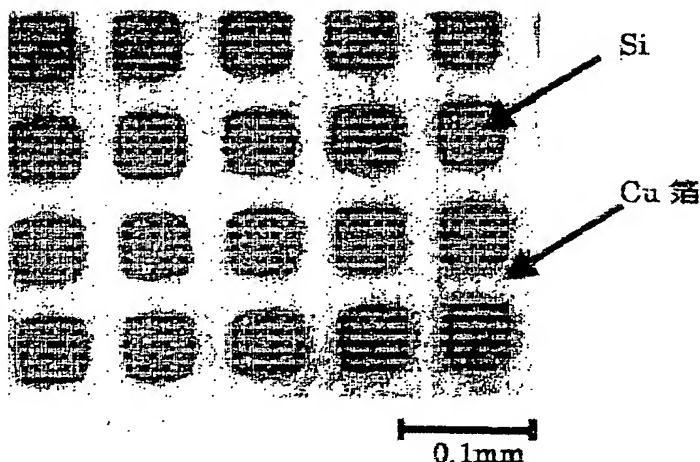
【図 1】



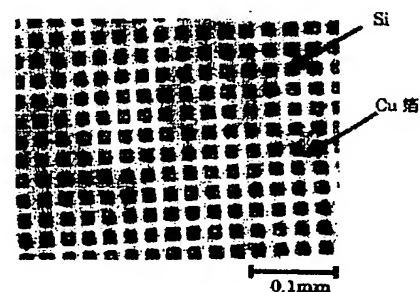
【図 2】



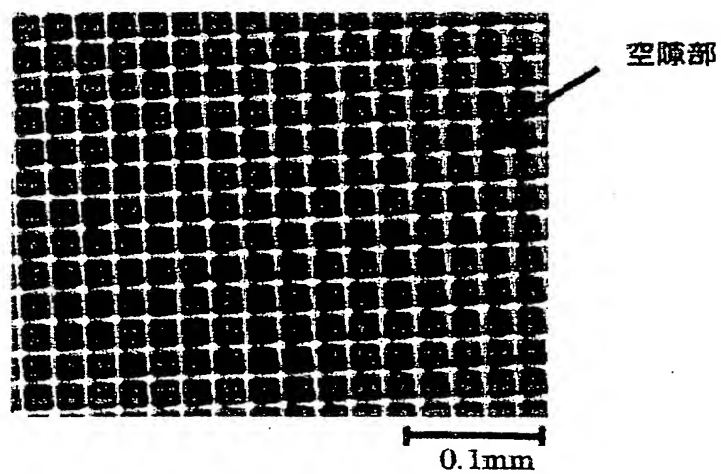
【図 3】



【図 5】



【図 4】



フロントページの続き

(72)発明者 樽井 久樹
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

Fターム(参考) 5H029 AJ03 AJ05 AL12 AM03 AM07
CJ24
5H050 AA07 AA08 BA16 CB12 DA03
DA04 GA24